

Sur la constitution de quelques iminosulfures



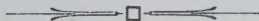
Thèse

présentée à la Faculté des Sciences de l'Université
de Neuchâtel pour obtenir le grade de docteur

par

Jacques Schalch

ingénieur-chimiste diplômé de l'Ecole polytechnique fédérale.



BALE

Typ. Emile Birkhäuser & Cie.

1923.

95708

Sur la constitution de quelques iminosulfures

Thèse

présentée à la Faculté des Sciences de l'Université
de Neuchâtel pour obtenir le grade de docteur

par

Jacques Schalch

ingénieur-chimiste diplômé de l'Ecole polytechnique fédérale.



BALE

Typ. Emile Birkhäuser & Cie.

1923.

La Faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel, sur le rapport de MM. les professeurs Rivier et Billeter, autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont contenues.

Neuchâtel, avril 1923.

Le doyen : **A. Berthoud.**

Tirage à part de Helvetica Chimica Acta, Volumen VI
Fasciculus Quartus.

Ce travail a été effectué de juin 1921 à janvier 1923 au Laboratoire de chimie de l'Université de Neuchâtel, sous la direction de M. le professeur H. Rivier. Je lui exprime ma sincère gratitude pour ses conseils et pour la peine qu'il s'est donnée pour le diriger. En signe d'attachement je lui dédie cette thèse.

Je tiens à exprimer aussi ma vive reconnaissance à M. le professeur O. Billeter pour l'intérêt qu'il m'a témoigné.

Schaffhouse, le 20 mars 1923.

Jacques Schaleh.

Sur la constitution de quelques iminosulfures

Dans un travail précédent, *H. Rivier* et *Ch. Schneider*¹⁾ ont étudié quelques iminosulfures aromatiques complètement substitués. Le présent travail en est la continuation. Il se divise en deux parties:

1^o Sur les deux benzyl-thiobenzanilides.

2^o Sur la constitution des iminoxanthides de *Tschugaeff*.

I. Sur les deux benzyl-thiobenzanilides.

Par l'action de l'iodure de méthyle sur la thioacétanilide en présence d'éthylate de sodium, *Wallach*²⁾ a préparé la *S-Méthyl-thioacétanilide* $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{SCH}_3$. Par l'action du pentasulfure de phosphore sur la méthyl-acétanilide, le même auteur³⁾ a obtenu son isomère, la *N-Méthyl-thioacétanilide* $\text{CH}_3 \cdot \text{CS} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_3$. De même *Percy May*⁴⁾ a préparé les *S-* et *N-Méthyl-thiobenzanilides* $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{SCH}_3$ et $\text{C}_6\text{H}_5\text{CS} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_3$, la première par l'action du sulfate de méthyle sur le dérivé sodique de la thiobenzanilide, la seconde par celle du trisulfure de phosphore sur la méthyl-benzanilide. Il étudia les spectres d'absorption de ces deux isomères; cette étude montra que le second doit avoir la même constitution que la thiobenzanilide elle-même, qui doit donc être formulée $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ et non $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{SH}$.

Ces combinaisons se décomposent facilement par la chaleur sans se transposer dans leurs isomères. Nous nous sommes demandé si en remplaçant le groupe méthyle par le groupe benzyle on obtiendrait des corps plus résistants et peut-être transposables. Cette supposition n'a pas été confirmée par l'expérience. Les deux benzyl-thiobenzanilides se décomposent par la chaleur sans se transposer. Nous avons constaté, comme c'était à prévoir, une forte différence de couleur entre les deux isomères: la *S*-benzyl-thiobenzanilide est presque incolore, tandis que la *N*-benzyl-thiobenzanilide, qui contient le chromophore $\text{C}=\text{S}$, est jaune.

1) *Helv.* **3**, 115 (1920).

2) *B.* **11**, 1595 (1878); **12**, 1061 (1879).

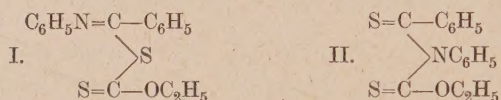
3) *B.* **13**, 528 (1880).

4) *Soc.* **103**, 2272 (1913); *C.* **1914**, I, 653.

La S-benzyl-thiobenzanilide additionne l'acide chlorhydrique pour former un chlorhydrate jaune pâle; ces propriétés basiques n'existent pas chez son isomère.

II. Sur la constitution des iminoxanthides de Tschugaeff.

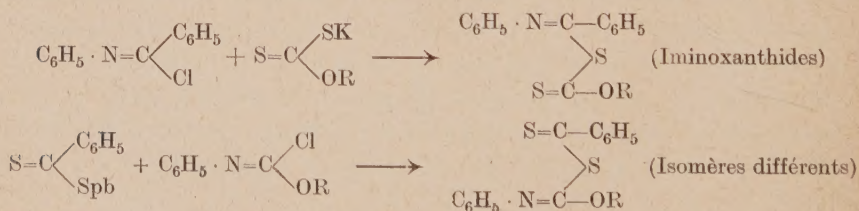
Par l'action d'iminochlorures aromatiques sur des xanthogénates alcalins, *Tschugaeff*¹⁾ obtint des corps qu'il appela *iminoxanthides*, de couleur rouge foncé. Conformément à son mode de formation, cet auteur attribuait au plus simple d'entre eux la formule I. *Wheeler* et *Johnson*²⁾, et à leur suite *Jamieson*³⁾, admettent au contraire que la formule I a subi une transposition, et que cet iminoxanthide doit être formulé suivant II:



Jamieson base sa manière de voir sur le fait qu'en traitant ce corps par l'ammoniaque concentrée on trouve dans les produits de décomposition du phényl-thiuréthane $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, ce qui ne s'expliquerait pas en admettant la formule I. On peut objecter toutefois que cette conclusion n'est pas forcée, la décomposition pouvant toujours être précédée d'une transposition. Comme les acyl-thioanilides, qui contiennent un seul groupe $\text{C}=\text{S}$, sont rouges⁴⁾, la couleur des iminoxanthides ferait plutôt pencher pour la formule I, car il semble que la présence de deux groupes $\text{C}=\text{S}$ devrait donner à ces corps une couleur plus intense, violette ou bleue.

Nous avons essayé de trancher cette question comme suit:

En faisant agir les phényl-iminochlorocarbonates d'éthyle et de phényle sur le dithiobenzoate de plomb, on doit obtenir, si les iminoxanthides ont la constitution I, des isomères différents de ceux-ci:



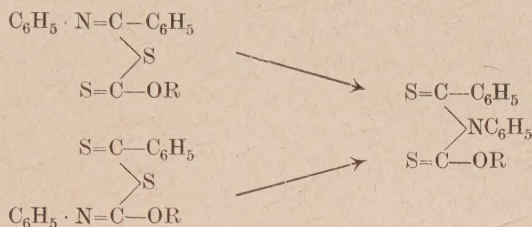
¹⁾ B. 35, 2470 (1902).

²⁾ Am. 30, 24 (1903).

³⁾ Am. Soc. 26, 177 (1904).

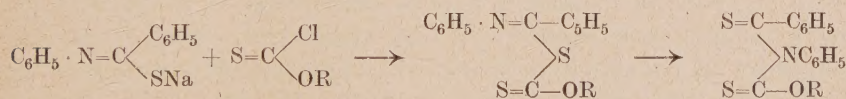
⁴⁾ *Rivier et Schneider*, Helv. 3, 133 (1920).

Or nous avons obtenu au contraire les mêmes iminoxanthides que par l'autre procédé. Il est donc probable que l'un et l'autre des isomères asymétriques qui devaient se former se sont transposés en un seul et même corps à constitution symétrique :



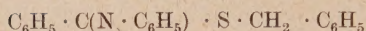
Cette hypothèse n'est pas rigoureusement prouvée, car il serait encore possible que l'un des isomères asymétriques ait subi une double transposition, le transformant dans l'autre qui, lui, n'en aurait subi aucune. Cela nous paraît cependant peu probable, car on sait que dans ce groupe de combinaisons les dérivés à constitution symétrique sont généralement les plus stables. Aussi, appuyés également par l'observation de *Jamieson* sur l'action de l'ammoniaque, nous croyons que la constitution symétrique de ces corps peut être admise avec une quasi-certitude. Les « iminoxanthides » ne mériteraient donc pas ce nom et devraient plutôt être appelés, comme le fait *Jamieson*, *dithio-diacyl-anilides*.

A cette occasion nous avons trouvé, pour la préparation de ces corps, une autre méthode nouvelle : c'est l'action des chlorothione-carbonates d'alcoyles ou d'aryles sur les dérivés alcalins des thioanilides, par exemple :



Les deux procédés nouveaux que nous avons expérimentés permettent de préparer des corps de ce groupe dans lesquels le radical *R* fixé sur l'oxygène est un radical aromatique. Cela n'était pas possible par la méthode de *Tschugaeff*, puisque l'on n'a pas réussi jusqu'ici à préparer des xanthogénates métalliques dans la série aromatique.

Partie expérimentale.

S-Benzyl-thiobenzanilide.

A une solution benzénique de 2,1 gr. de thiobenzanilide¹⁾ et 1,3 gr. de chlorure de benzyle est ajoutée goutte à goutte la quantité théorique ($\frac{1}{100}$ mol.) d'une solution alcoolique de soude environ 2 n. Laisser reposer quelque temps, puis chauffer légèrement. Filtrer et laisser évaporer le dissolvant. Le résidu est recristallisé dans l'alcool. Aiguilles très faiblement jaunâtres, fondant à 53°.

0,1923 gr. subst. ont donné 0,5569 gr. CO_2 et 0,1004 gr. H_2O

0,2266 gr. subst. ont donné 0,6557 gr. CO_2 et 0,1189 gr. H_2O

0,2684 gr. subst. ont donné 11,6 cm^3 N_2 (22°, 738 mm.)

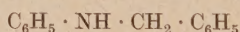
0,3431 gr. subst. ont donné 14,2 cm^3 N_2 (22°, 738 mm.)

0,2098 gr. subst. ont donné 0,1632 gr. Ba SO_4

0,2117 gr. subst. ont donné 0,1670 gr. Ba SO_4

Calculé pour $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{NS}$	C 79,21	H 5,61	N 4,62	S 10,56%
Trouvé	„ 78,98; 78,90	„ 5,84; 5,87	„ 4,83; 4,65	„ 10,66; 10,84%

En faisant passer de l'acide chlorhydrique sec dans une solution éthérée de S-benzyl-thiobenzanilide, on obtient un chlorhydrate jaunecclair, cristallin, fondant avec décomposition à 131—132°, en redonnant la S-benzyl-thiobenzanilide. L'eau le décompose de même.

Benzylaniline

La méthode de *Fleischer*²⁾ pour la préparation de la benzylaniline a été avantageusement modifiée comme suit: Un mélange d'une mol. de chlorure de benzyle avec 2 mol. d'aniline est additionné d'un peu de soude en solution alcoolique et chauffé légèrement. La réaction se fait tout-à-coup avec dégagement de chaleur; pour l'achever, chauffer encore 20 minutes à 120—150°. La masse est reprise à chaud par le benzène et la solution agitée avec de l'eau pour enlever le chlorhydrate d'aniline. Cette solution, séchée et décolorée au charbon animal, peut servir telle quelle à la benzylation subséquente.

¹⁾ Préparée par sulfuration de la benzanilide en solution dans le toluène bouillant par deux fois la quantité théorique de pentasulfure de phosphore. Voir *Reissert*, B. 37, 3709 (1904); *Rivier* et *Schneider*, *Helv.* 2, 719 (1919).

²⁾ A. 138, 225 (1866).

Benzyl-benzanilide



La benzylation de la benzylaniline d'après *Schotten-Baumann* par le chlorure de benzoyle en présence d'une solution de carbonate de sodium donne un bien meilleur résultat que l'ancienne méthode de *Fleischer*¹⁾. La benzyl-benzanilide est recristallisée dans l'alcool. Fines aiguilles incolores fondant à 104°.

N-Benzyl-thiobenzanilide



Pour obtenir un bon rendement, il faut effectuer la sulfuration de la benzyl-benzanilide à une température peu élevée. Elle se fait le mieux en solution dans le sulfure de carbone bouillant; on y ajoute une quantité de pentasulfure de phosphore égale à 3—4 fois le poids de l'anilide et on maintient quelques minutes à l'ébullition. Après filtration, distiller le solvant, reprendre le résidu visqueux par le benzène ou le chloroforme et chauffer avec du charbon animal. Puis ajouter de la ligroïne (b. 80—120°) et laisser évaporer. Recristalliser dans le benzène additionné de ligroïne.

Cristaux jaunes, transparents, fondant à 121—122°. L'acide chlorhydrique ne s'y additionne pas. L'acide sulfurique concentré la décompose avec formation de benzanilide, etc.

0,3402 gr. subst. ont donné 0,8818 gr. CO₂ et 0,1608 gr. H₂O

0,2464 gr. subst. ont donné 0,7138 gr. CO₂ et 0,1275 gr. H₂O

0,2196 gr. subst. ont donné 9,5 cm³ N₂ 20°, 733 mm.

0,2584 gr. subst. ont donné 10,9 cm³ N₂ (20°, 733 mm.)

0,2183 gr. subst. ont donné 0,1720 gr. BaSO₄

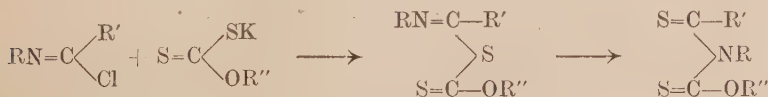
0,1961 gr. subst. ont donné 0,1538 gr. BaSO₄

Calculé pour C ₂₀ H ₁₇ NS	C 79,21	H 5,61	N 4,62	S 10,56%
Trouvé	„ 79,05; 79,02	„ 5,88; 5,79	„ 4,86; 4,74	„ 10,81; 10,76%

Dithio-diacylanilides (Iminoxanthides).

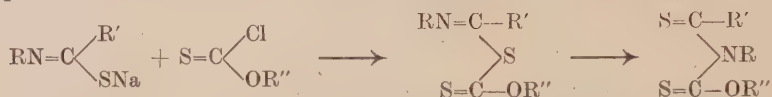
Comme il est indiqué plus haut, nous avons employé pour la préparation de ces corps les trois méthodes suivantes:

1° Action d'un iminochlorure sur un xanthogénate alcalin:

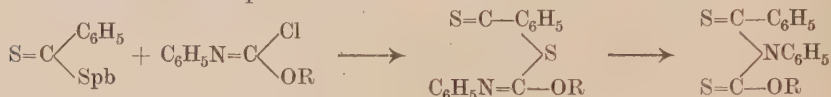


¹⁾ Ibid., 229.

2° Action d'un ester de l'acide chlorothionecarbonique sur le sel sodique d'une thioanilide:



3° Action d'un ester de l'acide phényl-iminochlorocarbonique sur le dithiobenzoate de plomb:



I. PREMIÈRE MÉTHODE

Thiobenzanilide-thionecarbonate d'éthyle (1,2-Diphényl-3-éthyl-iminoxanthide)



Sa préparation est décrite dans l'article de *Tschugaeff* cité plus haut. On fait bouillir pendant quelques heures une solution benzénique d'iminochlorure de benzanilide avec un excès d'éthylxanthogénate de potassium. Pour éliminer ensuite le chlorure de potassium et l'excès de xanthogénate, le plus simple est d'agiter avec de l'eau. Cet iminoxanthide cristallise par addition d'alcool à sa solution benzénique concentrée. On obtient ainsi des prismes d'un rouge grenat, fondant à 98,5—99° (*Tschugaeff* indique 98—98,5°), très peu solubles dans l'alcool à froid, davantage à chaud.

Nous avons constaté pour ce corps une particularité curieuse, qui ne se présente pas pour ses homologues, c'est qu'il peut être obtenu sous deux modifications: la forme ordinaire rouge grenat et une autre rouge clair, qui se forme en recristallisant la précédente dans un mélange d'alcool et d'eau en volumes égaux. Celle-ci se transforme quantitativement dans l'ordinaire à partir de 80° et présente le même point de fusion. Elles possèdent toutes deux le même poids moléculaire. Il est possible que l'on ait affaire à deux isomères de constitution, l'un foncé symétrique (formule ci-dessus) et l'autre clair asymétrique $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{S} \cdot \text{CS} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$. Toutefois, vu la facilité avec laquelle ces deux modifications se transforment l'une dans l'autre, nous sommes plutôt portés à y voir un cas de dimorphisme.

Analyse de la modification claire.

0,2280 gr. subst. ont donné 0,3554 gr. BaSO_4

0,2162 gr. subst. ont donné 0,3377 gr. BaSO_4

Calculé pour $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{ONS}_2$ S 21,26%

Trouvé „ 21,40; 21,44%

Détermination de poids moléculaires.

1^o *Modification claire.*

0,2534 gr. subst. dissous dans 16,740 gr. benzène ont donné un abaissement du point de congélation $\Delta = 0,254^{\circ}$

0,5044 gr. subst. dissous dans 16,740 gr. benzène, $\Delta = 0,510^{\circ}$

Calculé pour $C_{16}H_{15}ONS_2$ $M = 301$

Trouvé „ = 299; 295

2^o *Modification foncée.*

0,2428 gr. subst. dissous dans 16,196 gr. benzène, $\Delta = 0,248^{\circ}$

0,4472 gr. subst. dissous dans 16,196 gr. benzène, $\Delta = 0,464^{\circ}$

Calculé: $m = 301$ Trouvé: 302; 297

α -Thiobenznaphtalide-thionecarbonate d'éthyle



Par l'action de l'iminochlorure d' α -benznaphtalide¹⁾ sur l'éthylxanthogénate de potassium par le même procédé que le précédent. La réaction se fait plus rapidement (20 min. environ).

A peu près insoluble dans l'alcool froid, il a été recristallisé par addition d'alcool à sa solution dans l'éther acétique. Prismes d'un rouge clair, fondant à 142° .

0,2744 gr. subst. ont donné 0,3661 gr. $BaSO_4$

0,2776 gr. subst. ont donné 0,3713 gr. $BaSO_4$

Calculé pour $C_{20}H_{17}ONS_2$ S 18,24%

Trouvé „ 18,32; 18,37%

β -Thiobenznaphtalide-thionecarbonate d'éthyle.



Préparé par l'action de l'iminochlorure de β -benznaphtalide²⁾ sur l'éthylxanthogénate de potassium dans les mêmes conditions que son isomère α . Cristaux d'un rouge vif fondant à $123-124^{\circ}$.

0,2424 gr. subst. ont donné 0,3261 gr. $BaSO_4$

0,2337 gr. subst. ont donné 0,3131 gr. $BaSO_4$

Calculé pour $C_{20}H_{17}ONS_2$ S 18,24%

Trouvé „ 18,47; 18,40%

II. DEUXIÈME MÉTHODE.

Chlorothionecarbonate d'éthyle



Ce corps a été préparé par la méthode de Delépine³⁾. On peut aussi l'obtenir comme suit: 2,3 gr. de sodium sont dissous dans un

¹⁾ Just, B. 19, 984 (1886)

²⁾ Just, loc. cit. 983.

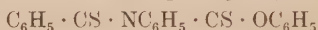
³⁾ Bl. [4] 9, 901 (1911).

excès d'alcool absolu. A cette solution on ajoute goutte à goutte, en refroidissant dans la glace, 11,5 gr. de thiophosgène en solution chloroformique. Laisser reposer trois heures à la température ordinaire, puis agiter avec de l'eau, sécher soigneusement et rectifier. Liquide jaunâtre, à odeur piquante, sensible à l'air humide et à la lumière et bouillant à 126—127°.

A une solution de thiobenzanilide dans le benzène ou le chloroforme nous avons ajouté la quantité théorique de ce corps, puis peu à peu une mol. de soude alcoolique. Chauffer quelques minutes au bain-marie, éliminer le sel de cuisine en agitant avec de l'eau, sécher au chlorure de calcium et ajouter de l'alcool absolu ou de l'éther de pétrole. On obtient ainsi le *thiobenzanilide-thionecarbonate d'éthyle*, identique en tous points avec le produit préparé par la première méthode.

Le chlorothionecarbonate d'éthyle donne dans les mêmes conditions avec l' α -thiobenznaphtalide (préparée d'après Rivier et Schneider¹⁾ en solution dans le toluène) l' α -*thiobenznaphtalide-thionecarbonate d'éthyle* décrit plus haut.

Thiobenzanilide-thionecarbonate de phényle (Triphényl-imino.xanthide)



Préparé comme ci-dessus par l'action du chlorothionecarbonate de phényle²⁾ sur la thiobenzanilide en présence de soude. Recristallisé par addition d'alcool à sa solution dans l'éther acétique. Fines aiguilles d'un rouge vif, presque insolubles dans l'alcool et fondant à 112—113°. Il n'additionne pas l'acide chlorhydrique. L'acide sulfurique concentré le dissout avec couleur rouge et le décompose peu à peu. On retrouve la thiobenzanilide dans les produits de décomposition.

0,1668 gr. subst. ont donné 0,4196 gr. CO₂ et 0,0683 gr. H₂O

0,2048 gr. subst. ont donné 0,5147 gr. CO₂ et 0,0828 gr. H₂O

0,1237 gr. subst. ont donné 4,6 cm³ N₂ (22°, 734 mm.)

0,1283 gr. subst. ont donné 4,7 cm³ N₂ (22°, 734 mm.)

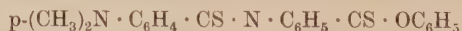
0,2380 gr. subst. ont donné 0,3204 gr. BaSO₄

0,1445 gr. subst. ont donné 0,1946 gr. BaSO₄

Calculé pour C₂₀H₁₅ONS₂ C 68,77 H 4,30 N 4,01 S 18,34%

Trouvé „ 68,60; 68,55 „ 4,58; 4,52 „ 4,16; 4,12 „ 18,48; 18,48%

p-Diméthylamino-thiobenzanilide-thionecarbonate de phényle.



Préparé comme les précédents, mais à froid, par l'action du chlorothionecarbonate de phényle sur la p-diméthylamino-thiobenzanilide³⁾

¹⁾ Helv. 3, 126 (1920).

²⁾ Rivier, Bl. [3] 35, 837 (1906).

³⁾ Rivier et Schneider, Helv. 2, 719 (1919).

en présence de soude alcoolique. Précipité par l'alcool ou l'éther de pétrole. Masse cristalline rouge clair, fondant à 121—122°. Il se décompose à la longue.

0,1606 gr. subst. ont donné 0,1296 gr. BaSO₄

0,1832 gr. subst. ont donné 0,2204 gr. BaSO₄

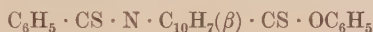
Calculé pour C₂₂H₂₀ON₂S₂ S 16,32%

Trouvé „ 16,46; 16,51%

Vu la présence du groupe auxochrome N(CH₃)₂, ce corps teint la soie en solution acétique additionnée d'eau.

En introduisant dans sa solution étherée un courant d'acide chlorhydrique gazeux, il se précipite une chlorhydrate sous forme d'une masse rouge foncé visqueuse, incristallisable. Ce même chlorhydrate se forme directement en abandonnant à la température ordinaire en solution chloroformique un mélange de chlorothionecarbonate de phényle et de p-diméthylamino-thiobenzanilide. Il est soluble dans le chloroforme; le benzène ou l'éther absolu le précipitent de cette solution à l'état amorphe.

β-Thiobenznaphtalide-thionecarbonate de phényle



Préparé par l'action du chlorothionecarbonate de phényle sur la β-thiobenznaphtalide¹⁾ en présence de soude alcoolique, en chauffant doucement et avec précaution, car il se décompose facilement. Recristallisé par addition d'alcool à sa solution dans l'éther acétique. Fines aiguilles d'un rouge vif, fondant à 145—146°.

0,1771 gr. subst. ont donné 0,4675 gr. CO₂ et 0,0703 gr. H₂O

0,2264 gr. subst. ont donné 0,5991 gr. CO₂ et 0,0903 gr. H₂O

0,1833 gr. subst. ont donné 6,0 cm³ N₂ (22°, 730 mm.)

0,2102 gr. subst. ont donné 6,85 cm³ N₂ (22°, 730 mm.)

0,2277 gr. subst. ont donné 0,2703 gr. BaSO₄

0,2976 gr. subst. ont donné 0,3523 gr. BaSO₄

Calculé pour C₂₄H₁₇ONS₂ C 72,18 H 4,26 N 3,51 S 16,04%

Trouvé „ 71,99; 72,16 „ 4,44; 4,46 „ 3,64; 3,62 „ 16,30; 16,25%

Chlorothionecarbonate de β-naphtyle



Ce corps se prépare comme le dérivé phénylique correspondant²⁾, mais en chauffant 10—15 minutes au bain-marie pour achever la

¹⁾ Rivier et Schneider, Helv. 3, 126 (1920).

²⁾ Rivier, loc. cit.

réaction du thiophosgène sur le β -naphtolate de sodium; puis on décolore la solution au charbon animal. Il est recristallisé dans l'éther de pétrole. Cristaux jaunâtres, fondant à 76—77° et facilement solubles dans les solvants organiques habituels.

0,2043 gr. subst. ont donné 0,2184 gr. BaSO₄ et 0,1294 gr. AgCl
 0,2474 gr. subst. ont donné 0,2631 gr. BaSO₄ et 0,1587 gr. AgCl
 Calculé pour C₁₁H₇OSCl S 14,41 Cl 15,77%
 Trouvé „ 14,69; 14,61 „ 15,66; 15,86%

En chauffant à l'ébullition sa solution dans l'alcool on obtient le

Thionecarbonate d'éthyle et de β -naphtyle



Recristallisé dans l'alcool. Aiguilles incolores fondant à 67°.

0,3674 gr. subst. ont donné 0,3749 gr BaSO₄
 0,2297 gr. subst. ont donné 0,2257 gr. BaSO₄
 Calculé pour C₁₃H₁₂O₂S S 13,79%
 Trouvé „ 13,93; 13,98%

Chlorothionecarbonate d' α -naphtyle



Ce corps est beaucoup moins stable que son isomère β et sa préparation plus difficile. En même temps que lui on obtient par l'action du thiophosgène en solution benzénique ou chloroformique sur l' α -naphtolate de sodium une masse rouge amorphe et visqueuse dont on ne peut le séparer que par distillation dans le vide avec un courant de gaz carbonique sec. Aussi le rendement n'est-il que d'environ 25% de la théorie. Ce chlorothionecarbonate bout à 165—166° sous une pression de 13 mm. Il se prend par refroidissement en une masse cristalline jaunâtre dont le point de fusion n'a pu être déterminé exactement vu sa très grande sensibilité. Nous n'en avons pas fait l'analyse.

Thiobenzanilide-thionecarbonate de β -naphtyle.



Préparé dans les mêmes conditions que le dérivé phénylique correspondant, par l'action du chlorothionecarbonate de β -naphtyle sur la thiobenzanilide. Recristallisé de même (ainsi que les suivants) par

addition d'alcool à sa solution dans l'éther acétique. Ce corps est rouge-brun et sensible aux alcalis. Il fond à 131—132°.

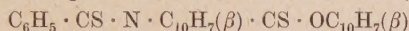
0,1023 gr. subst. ont donné 0,1207 gr. BaSO₄

0,1288 gr. subst. ont donné 0,1523 gr. BaSO₄

Calculé pour C₂₄H₁₇ONS₂ S 16,04%

Trouvé „ 16,20; 16,23%

β-Thiobenznaphtalide-thionecarbonate de β-naphtyle



Comme le précédent, par l'action du chlorothionecarbonate de β-naphtyle sur la β-thiobenznaphtalide (chauffer avec précaution). Cristaux rouges-bruns, fondant à 163—164°.

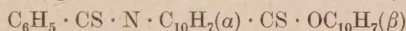
0,1369 gr. subst. ont donné 0,1442 gr. BaSO₄

0,1844 gr. subst. ont donné 0,1933 gr. BaSO₄

Calculé pour C₂₈H₁₉ONS₂ S 14,26%

Trouvé „ 14,45; 14,40%

α-Thiobenznaphtalide-thionecarbonate de β-naphtyle



Comme les précédents, par l'action du chlorothionecarbonate de β-naphtyle sur l'α-thiobenznaphtalide. Plus stable que le précédent. Cristaux d'un rouge vif, fondant à 133°.

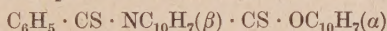
0,2279 gr. subst. ont donné 0,2396 gr. BaSO₄

0,1713 gr. subst. ont donné 0,1807 gr. BaSO₄

Calculé pour C₂₈H₁₉ONS₂ S 14,26%

Trouvé „ 14,44; 14,48%

β-Thiobenznaphtalide-thionecarbonate d'α-naphtyle



Comme les précédents, par l'action du chlorothionecarbonate d'α-naphtyle sur la β-thiobenznaphtalide. Cristaux d'un rouge vif, fondant à 134—135°.

0,1666 gr. subst. ont donné 0,1751 gr. BaSO₄

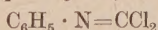
0,1897 gr. subst. ont donné 0,2003 gr. BaSO₄

Calculé pour C₂₈H₁₉ONS₂ S 14,26%

Trouvé „ 14,43; 14,50%

III. TROISIÈME MÉTHODE.

Chlorure d'isocyanate-phényle (Phényl-iminophosgène)



Il a été préparé d'après Nef¹⁾ par chloruration du phénylsénévol. Sa séparation d'avec le chlorure de soufre est assez difficile. On y

¹⁾ A. 270, 284 (1892).

arrive le mieux en secouant le mélange avec beaucoup de soude caustique en solution diluée, puis en chassant le chlorure d'isocyanate-phényle et le chloroforme par un courant de vapeur d'eau à 40° sous une pression de 40 mm.

Il réagit avec une molécule d'éthylate de sodium pour donner le *phényl-iminochlorocarbonate d'éthyle*¹⁾ $C_6H_5 \cdot N=CCl \cdot OC_2H_5$. Nous avons travaillé d'après les indications du dictionnaire de *Beilstein*²⁾, en employant l'éthylate de sodium en suspension dans l'éther absolu.

Le *phényl-iminochlorocarbonate de phényle* $C_6H_5 \cdot N:CCl \cdot OC_6H_5$ a été préparé d'après *Hantzsch et Mai*³⁾.

Le *dithiobenzoate de plomb* $(C_6H_5CS_2)_2Pb$ l'a été d'après *Houben*⁴⁾. Il est inutile de le recristalliser dans le toluène ou le xylène, ce qui ne va pas sans de fortes pertes par décomposition.

L'action de ce sel sur le phényl-iminochlorocarbonate d'éthyle se fait en présence de benzène ou de chloroforme. Elle est très lente à froid et n'est à peu près complète qu'après deux à trois mois. Elle est plus rapide en chauffant le mélange en tube scellé à 85—90°, mais est alors accompagnée d'une décomposition partielle. On obtient le thiobenzanilide-thionecarbonate d'éthyle, identique en tous points avec le produit préparé par les deux premières méthodes.

L'action du dithiobenzoate de plomb sur le phényl-iminochlorocarbonate de phényle a lieu dans les mêmes conditions et est tout aussi lente. Elle doit se faire à la température ordinaire, car en chauffant il y a décomposition. On obtient le thiobenzanilide-thionecarbonate de phényle préparé déjà par la deuxième méthode.

Nous avons cherché à préparer des dithiodiacylanilides analogues incomplètement substituées, mais cela sans succès. C'est ainsi qu'en faisant agir le chlorothionecarbonate de phényle sur la thiobenzamide nous n'avons pas obtenu le corps $C_6H_5 \cdot CS \cdot NH \cdot CS \cdot OC_6H_5$, mais d'autres produits, parmi lesquels nous avons pu identifier le benzonitrile et le thionecarbonate de phényle $CS(OC_6H_5)_2$.

¹⁾ *Lengfeld et Stieglitz*, Am. **16**, 73 (1894); *Smith*, Am. **16**, 388 (1894)

²⁾ 3. Aufl., *Ergänzungsband II*, 168.

³⁾ B. **28**, 980 (1895).

⁴⁾ B. **39**, 3224 (1906).

